Ueber

# Benzaldehydsulfosäuren und Derivate.

---

## Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt

von

**Friedrich Soelter**

aus Gardelegen.

**Rostock.**

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1894.

Referent: Prof. Dr. **A. Michaelis.**

*Meinen lieben Eltern*

*in Dankbarkeit gewidmet.*

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553622_0197

Unsere theoretischen Ansichten über die Constitution der aromatischen Verbindungen verlangen die Existenz dreier Isomeren bei den Disubstitutionsproducten des Benzols. Je nach der Natur des einen vorhandenen Substituenten kann die Stellung des neu eintretenden Substituenten mit ziemlicher Sicherheit vorausgesehen werden. Tritt z. B. Cl, Br, J, $NO_2$, $SO_3H$ zu einer schon vorhandenen $NO_2$, $SO_3H$, CHO oder CO.OH Gruppe, so wird vorwiegend oder fast ausschliesslich die Metaverbindung gebildet.

So bildet sich bei der Sulfurirung von Benzoesäure hauptsächlich die Metasulfobenzoesäure neben kleinen Mengen der Parasulfobenzoesäure[1].

Durch Nitriren des Benzaldehyds wird vorzugsweise Metanitrobenzaldehyd gebildet. In geringer Menge entsteht nebenher Orthonitrobenzaldehyd[2].

Die Nitrirung der Benzoesäure ergiebt Metanitrobenzoesäure neben kleinen Mengen der Ortho- und Spuren der Paraverbindung[3].

Erhitzt man Benzol mit rauchender Schwefelsäure auf 200°, so entsteht durch die Monosulfosäure hindurch die Metadisulfosäure[4]. Bei stärkerem Erwärmen geht diese durch molekulare Umlagerung theilweise in die Paradisulfosäure über.

---

[1] Ira Remsen. Zeitschrift für Chemie VII. 81. 199.
[2] Ch. Roudolph. Ber. d. D. chem. Ges. XIII. 310.
[3] P. Griess. Ann. d. Chem. u. Pharm. 166, pag. 129.
[4] Barth u. Stenhofer. Ber. d. D. chem. Ges. VIII. 1477.

Directe Chlorirung[1] resp. Bromirung[2] von Benzoesäure hat das Entstehen der Metachlor- resp. Metabrombenzoesäure zur Folge.

Wie in einer Patentschrift[3] und weiter von E. Kafka[4] gezeigt ist, bildet sich im Einklang mit dem bisher Erwähnten bei der Sulfurirung von Benzaldehyd die Metabenzaldehydmonosulfosäure. E. Kafka beschreibt in derselben Abhandlung eine Reihe von Derivaten, die sich sämmtlich auf der Reactionsfähigkeit der Aldehydgruppe gründen. Eine weitere Kenntniss der Metabenzaldehydmonosulfosäure, welche die Reactionsfähigkeit der Sulfongruppe berücksichtigt, sowie die Entscheidung der Frage, ob bei der directen Sulfurirung des Benzaldehyds nur allein die Metaverbindung gebildet wird, dürfte nicht ohne Interesse sein.

Die ersten Angaben über die Benzaldehydmonosulfosäure finden sich bereits in dem Lehrbuch der Chemie von Mitscherlich. Derselbe giebt an, dass bei der Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Bittermandelöl eine braune Flüssigkeit entstehe, welche, mit kohlensaurem Baryt gesättigt, ein leicht lösliches Baryumsalz liefere. Durch Umsetzung desselben mit schwefelsaurer Magnesia erhielt er krystallinische neben armorphen Salzen.

A. Engelhardt untersuchte alsdann die Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Benzaldehyd näher. Er analysirte das Baryum und das Magnesiumsalz, erwähnt, dass er von letzterem ein krystallisirtes und ein amorphes Salz erhalten habe, welches letztere analysenrein darzustellen nicht gelungen sei. Er hebt ferner hervor, dass, je unvorsichtiger der Zusatz des Benzaldehyds zur Schwefelsäure erfolge, die Ausbeute an dem krystallisirten Magnesiasalze

---

[1] Hübner u. Weiss. Ber. d. D. chem. Ges. VI. 175.
[2] Hübner, Ohly u. Philipp. Ann. d. Chem. u. Pharm. 143, 233.
[3] D. R. P. 25373 vom 1. August 1882.
[4] Ber. d. D. chem. Ges. XXIV, 791.

geringer und die an dem amorphen Magnesiasalze grösser werde. Die Abhandlung wurde 1859 in „N. Sokoloff's und A. Engelhardt's chemischem Journal Petersburg" veröffentlicht und ging von hier aus in die „Jahresberichte der Chemie. Giessen 1864", in die „Zeitschrift für Chemie und Pharmacie von E. Erlenmeyer Heidelberg 1864" und in das „Chemische Centralblatt von R. Arendt Leipzig 1864" über.

Die nächsten Angaben über die Säure rühren von Wallach und Wüsten[1] her. Beide Forscher stellen dieselbe durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Benzaldehyd dar.

Durch Umsetzung des Bariumsalzes mit Schwefelsäure erhalten sie die freie Sulfosäure, welche sie als sehr zerfliessliche, weisse Krystalle beschreiben.

Weitere Angaben machen dieselben nicht. Die nächsten Arbeiten über die Säure finden sich in der bereits erwähnten Patentschrift[2], sowie in der gleichfalls erwähnten Abhandlung von E. Kafka.[3]

---

[1] Ber. d. D. chem. Ges. XVI, 150.
[2] D. R. P. 25343 vom 1. August 1882.
[3] Ber. d. D. chem. Ges. XXIV, 791.

# Experimenteller Theil.

Die Reactionsfähigkeit der Schwefelsäure auf Benzaldehyd richtet sich ganz nach dem Gehalt an Schwefelsäureanhydrid.

Reine concentrirte Schwefelsäure wirkt selbst bei der Temperatur des siedenden Wasserbades fast garnicht auf Benzaldehyd ein.

Käufliche Nordhäuser Schwefelsäure setzt je nach ihrem Gehalt an Pyroschwefelsäure bei ca. 80° die Hauptmenge des Aldehyds in die Sulfosäure um.

Pyroschwefelsäure, welche nahezu rein als feste rauchende Schwefelsäure in den Handel kommt, wirkt sehr energisch auf Benzaldehyd ein. Schon bei einer Temperatur von 45° wird der Benzaldehyd vollständig in die Sulfosäure übergeführt.

Der zur Anwendung gelangende Benzaldehyd wurde in allen Fällen kurz vor dem Gebrauch rectificirt. Bei jeder Rectification blieben zum Theil nicht unerhebliche Mengen von Benzoesäure in dem Fractionskolben zurück.

Die rauchende Schwefelsäure wurde auf dem Wasserbade geschmolzen, dann in zwei Moleküle derselben langsam ein Molekül Benzaldehyd unter häufigem Umschütteln eingetröpfelt. Es empfiehlt sich, nicht mehr wie ein Molekül Benzaldehyd auf zwei Moleküle Pyroschwefelsäure zu nehmen. Es ist alsdann erforderlich, um allen Benzaldehyd in die Sulfosäure überzuführen, das Sulfurirungsgemisch längere Zeit auf dem Wasserbade zu erwärmen, wodurch

stets ein Theil des Benzaldehyds verkohlt und bedeutend dunkler gefärbte Lösungen erhalten werden.

Aus dem Sulfurirungproduct lässt sich die freie Sulfosäure nicht durch Abkühlen mit Eis erhalten.

Auch der Versuch, durch Aussalzen nach dem Verfahren von Gattermann[1] das sulfosaure Natrium zu erhalten, ergab keinen positiven Erfolg.

Das gesammte Sulfurirungsgemisch wurde daher mit Wasser verdünnt, dann mit Baryumcarbonat neutralisirt und aus dem Bariumsalz durch Umsetzung mit Natriumsulfat das benzaldehydsulfosaure Natrium erhalten. Die schwach gelb gefärbte Lösung wurde durch Kochen mit Thierkohle entfärbt, dann auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft.

Es hinterblieb ein farbloses, sehr leicht in Wasser lösliches Salz. Unter dem Mikroskop waren zwei verschiedene Krystallformen bemerkbar. Die Hauptmasse bestand aus feinen, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadeln, daneben fanden sich sehr vereinzelt grössere Säulchen oder Blättchen. Da beide Salze äusserst leicht in Wasser löslich waren, so war eine fractionirte Krystallisation nicht durchführbar. Es scheint ausserdem, als ob das benzaldehydsulfosaure Natrium in wässriger Lösung theilweise durch den Luftsauerstoff zu sulfobenzoesaurem Natrium oxydirt wird. Häufiges Umkrystallisiren würde demnach die Verunreinigungen, welche, wenigstens theilweise, aus sulfobenzoesaurem Natrium bestehen dürften, nicht entfernen.

Eine Beobachtung, aus welcher auf eine Oxydation des benzaldehydsulfosauren Natrium in wässeriger Lösung durch den Luftsauerstoff geschlossen werden kann, findet sich in dieser Abhandlung.

Dieselbe steht in directem Widerspruch mit den Angaben von E. Kafka[2].

---

[1] Ber. d. D. chem. Ges. XXIV. 2121.

[2] Ber. d. D. chem. Ges. XXIV. 796.

## Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf benzaldehydsulfosaures Natrium.

Fünfzig Gramm benzaldehydsulfosaures Natrium (gleich einem Molekül) wurden mit fünfzig Gramm Phosphorpentachlorid (gleich einem Molekül) gemischt, und die Mischung im Kolben auf dem Wasserbade erwärmt.

Nach kurzer Zeit wirkten unter lebhafter Wärmeentwickelung beide Verbindungen auf einander ein, die Mischung verflüssigte sich hierbei. Es wurde noch einige Zeit weiter auf dem Wasserbade erhitzt, dann nach dem Erkalten das Reactionsproduct in Eiswasser gegossen. Das gebildete Sulfochlorid war anfangs zäh flüssig, erstarrte jedoch beim Reiben mit einem Glasstabe nach kurzer Zeit fast ganz. Es wurde mit Wasser zur Entfernung des Phosphoroxychlorids gewaschen, dann an der Wasserstrahlpumpe der dickflüssige Antheil von dem festen getrennt.

Erhalten wurden 19 g festes und 3 g flüssiges Sulfochlorid.

Als der Versuch unter gleichen Bedingungen mit 1 Molekül benzaldehydsulfosaurem Natrium und zwei Molekülen Phosphorpentachlorid wiederholt wurde, stieg die Ausbeute auf 35 g festes und ungefähr 5 g flüssiges Sulfochlorid.

Durch Umkrystallisiren aus wasserfreiem Aether wurde das feste Sulfochlorid in prachtvollen, derben, bis zu mehreren cm langen und mehreren mm breiten Prismen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 57° liegt. Die Krystalle sind ungefärbt, färben sich aber beim längeren Liegen schwach gelblich.

Die Analyse der Verbindung führte zu der Formel $C_7 H_5 SO_2 Cl_3$.

I. 0,2860 g der exsiccatortrocknen Substanz gaben nach der Verbrennung mit Bleichromat 0,3386 g $CO_2$ und 0,0555 g $H_2O$, entsprechend 0,09234545 g C und 0,00616666 g H.

II. 0,2863 g gaben nach der Methode von Carius 0,2600 g $BaSO_4$, entsprechend 0,035708 g S.

III. 0,3264 g gaben nach dem Glühen mit Aetzkalk 0,5484 g AgCl, entsprechend 0,135667 Cl.

| | Berechnet für: $C_7H_5SO_2Cl_3$. | | | Gefunden: | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | I. | II. | III. |
| $C_7$ = | 84 | = | 32,36 % | 32,28 % | — | — |
| $H_5$ = | 5 | = | 1,94 „ | 2,15 „ | — | — |
| S = | 32 | = | 12,33 „ | — | 12,47 | — |
| $O_2$ = | 32 | = | 12,33 „ | — | — | — |
| $Cl_3$ = | 106,5 | = | 41,04 „ | — | — | 41,52 |
| | 259,5 | = | 100,00 %. | | | |

Es ergiebt sich mithin, dass durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf benzaldehydsulfosaures Natrium auch das Sauerstoffatom der Aldehydgruppe durch Chloratome ersetzt ist. Die Constitutionsformel der Verbindung ist demnach

$$C_6H_4\begin{matrix}CHCl_2\\SO_2Cl\end{matrix}$$

Diese Verbindung kann als das Sulfochlorid der Benzalchloridsulfosäure aufgefasst werden. Die freie Säure lässt sich, wie gezeigt werden wird, nicht hieraus erhalten. Schon Oppenheim[1] versuchte die freie Säure aus Benzalchlorid und Schwefelsäure direct zu erhalten. Es bildete sich aber, wie derselbe nachwies, nur Salzsäure und Benzaldehyd.

Kaltes Wasser ist ohne Einwirkung auf Benzalchloridsulfochlorid. Beim Kochen mit Wasser erfolgt zwar langsam aber doch vollständig die Lösung der Verbindung. Schneller erfolgt die Umsetzung durch Erwärmen mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien. Auch durch Kochen mit in Wasser vertheiltem Baryumcarbonat oder Bleicarbonat kann die Umsetzung beschleunigt werden.

[1] Ber. d. D. chem. Ges. II. 213.

In allen Fällen wurden die Chloratome der Gruppe $CHCl_2$ wieder eliminirt und die Aldehydgruppe CHO zurückgebildet. Die Lösungen gaben mit fuchsinschwefliger Säure die Aldehydreaction, reagirten auch glatt mit Phenylhydrazin.

## Benzaldehydsulfosäure.

Die Eigenschaften des Benzalchloridsulfochlorids, welches durch seine ausgezeichnete Krystallisationsfähigkeit sich leicht völlig rein darstellen lässt, machen dasselbe sehr geeignet zur Reindarstellung der freien Benzaldehydsulfosäure.

Das zur Darstellung der freien Säure eingeschlagene Verfahren war folgendes: 10 g Benzalchloridsulfochlorid wurden unter häufigem Umrühren mit in Wasser fein vertheiltem neutralen Bleicarbonat längere Zeit gekocht, dann abfiltrirt und die Lösung zur Trockene verdampft. Das erhaltene benzaldehydsulfosaure Blei wurde zur Entfernung des gleichfalls gebildeten Bleichlorids durch wiederholtes Umkrystallisiren aus mässig verdünntem Alkohol gereinigt. Es krystallisirte in rhombischen Blättchen.

Die Analyse des Bleisalzes ergab folgendes:

0,8540 g der bei 150 ° bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Substanz lieferten 0,4474 g $PbSO_4$, entsprechend 0,305180 g Pb.

| Berechnet für: | Gefunden: |
|---|---|
| $\left(C_6H_4\begin{matrix}CHO\\SO_3\end{matrix}\right)_2Pb$ | |
| Pb = 35,84 %. | 35,73 %. |

Aus der heissen wässerigen Lösung des Bleisalzes wurde das Blei durch Schwefelwasserstoff völlig ausgefällt, die Lösung noch heiss filtrirt, dann auf dem Wasserbade eingeengt. Die Lösung reagirte augenblicklich mit fuchsinschwefliger Säure und gab mit Phenylhydrazin sofort das Hydrazon. Die Lösung wurde bis zur Consistenz eines dicken Syrups eingedampft, dieser dann in den Exsiccator

gebracht. Während mehrerer Wochen blieb der dicke, ganz schwach gelblich gefärbte Syrup in diesem Aggregatzustand, er erstarrte aber sofort durch Einstellen in eine Kältemischung. Das ganze Reactionsproduct wurde auf Thonscherben gebracht, worauf alsdann schneeweisse, zarte Nadeln hinterblieben, die an der Luft sehr bald zerflossen, im Exsiccator aber haltbar waren. Beim Bestimmen des Schmelzpunktes färbten sie sich leicht gelblich, schmolzen aber noch nicht bei 250°.

## Benzalchloridsulfamid.

$$C_6H_4 \begin{matrix} CHCl_2 \\ SO_2NH_2 \end{matrix}$$

Von einer concentrirten wässerigen Ammoniaklösung wurde das Benzalchloridsulfochlorid nur schwer umgesetzt.

Fast quantitative Ausbeuten wurden aber erhalten bei Anwendung einer absolut alkoholischen Ammoniaklösung oder einer ätherischen Lösung von Ammoniak.

Das Sulfochlorid wurde in kleinen Antheilen in die Ammoniaklösung eingetragen. Unter Wärmeentwicklung erfolgte die Umsetzung in das Sulfamid, welches sich in dem überschüssigen Ammoniak leicht löste. Beim freiwilligen Verdunsten der filtrirten Lösung scheidet sich das durch Chlorammonium noch verunreinigte Sulfamid in grossen farblosen Blättchen aus; sie wurden durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt. Ihr Schmelzpunkt liegt constant bei 115°.

Die Analyse der Verbindung führte zu Werthen, welche die oben gegebene Formel bestätigen. Zur Analyse wurde die exsiccatortrockene Substanz verwendet.

I. 0,3302 g Substanz gaben nach dem Glühen mit Aetzkalk 0,3915 g AgCl, entsprechend 0,0968512 g Cl.

II. 0,3012 g Substanz lieferten 14,6 ccm Stickstoff bei 13° C und 748 mm Druck, entsprechend 0,01697834 g N.

III. 0,3591 g Substanz gaben nach der Methode von Carius 0,3558 g $BaSO_4$, entsprechend 0,048590 g S.

IV. 0,2341 g Substanz mit Bleichromat verbrannt gaben 0,0659 g $H_2O$ und 0,3021 g $CO_2$, entsprechend 0,00732222 g H und 0,082390909 g C.

| Berechnet für: | | | Gefunden: | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_7H_7Cl_2SO_2N$. | | | I. | II. | III. | IV. |
| $C_7$ = | 84 = | 35,00 % | — | — | — | 35,19 |
| $H_7$ = | 7 = | 2,92 „ | — | — | — | 3,12 |
| $Cl_2$ = | 71 = | 29,59 „ | 29,33 | — | — | — |
| S = | 32 = | 13,33 „ | — | — | 13,55 | — |
| $O_2$ = | 32 = | 13,33 „ | — | — | — | — |
| N = | 14 = | 5,83 „ | — | 5,63 | — | — |
| | 240 = | 100,00 %. | | | | |

Durch Wasser von gewöhnlicher Temperatur wurde das Sulfamid nicht verändert.

Beim Erwärmen löste es sich leicht. Aus der wässerigen Lösung krystallisirte in prächtigen langen spitzen Nadeln ein Sulfamid heraus, das sich bei der qualitativen Prüfung als frei von Chlor erwies. Die wässerige Lösung reagirte mit fuchsinschwefliger Säure und mit Phenylhydrazin.

Es ist mithin ein neues Sulfamid gebildet, welches als ein Derivat der Benzaldehydsulfosäure zu betrachten ist und dem die Formel $C_6H_4\begin{matrix}CHO\\SO_2NH_2\end{matrix}$ zukommt.

Durch die Analyse sowie durch die Ueberführung dieser Verbindung in das entsprechende Hydrazon wurde die Formel bestätigt.

I. 0,2260 g der exsiccatortrockenen Substanz wurden mit Bleichromat gemischt und nach der Methode von Dumas verbrannt. Sie entwickelten bei 755 mm Druck und 15° C 15,2 ccm Stickstoff, entsprechend 0,01768368 g.

II. 0,2130 g der exsiccatortrockenen Substanz mit Bleichromat verbrannt gaben 0,0727 g $H_2O$ und 0,3551 g $CO_2$, entsprechend 0,00807777 g H und 0,0968454 g C.

| Berechnet für: $C_7H_7SO_3N$. | | | Gefunden: I. | II. |
|---|---|---|---|---|
| $C_7$ = | 84 = | 45,41 | — | 45,46 |
| $H_7$ = | 7 = | 3,78 | — | 3,79 |
| S = | 32 = | 17,30 | — | — |
| $O_3$ = | 48 = | 25,94 | — | — |
| N = | 14 = | 7,57 | 7,82 | — |
| | 185 = | 100,00. | | |

Das Benzaldehydsulfamid ist leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser löslich. Absoluter wie auch verdünnter Alkohol, Aether lösen es ebenfalls leicht. Der Schmelzpunkt liegt bei 120°.

## Benzylidensulfamid-Phenylhydrazon.

$$C_6H_4\begin{matrix}CHN:NH.C_6N_5\\SO_2NH_2\end{matrix}$$

Zu der wässerigen Lösung von 1 g Benzaldehydsulfamid wurde die berechnete Menge des in verdünnter Essigsäure gelösten Phenylhydrazins gegeben.

Die Reaction tritt sofort ein. Die Flüssigkeit trübte sich unter Abscheidung gelber Nädelchen. Dieselben wurden an der Wasserstrahlpumpe abgesaugt, zunächst mit verdünnter Essigsäure, dann mit destillirtem Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt.

Das Hydrazon bildet grosse, schwach gelb gefärbte Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 176° liegt. Es ist unlöslich in kaltem, sehr wenig in siedendem Wasser.

0,1855 g exsiccatortrockener Substanz, nach der Methode von Dumas verbrannt, entwickelten bei 768 mm Druck und 10° C 23,2 ccm Stickstoff entsprechend 0,02807896 g.

| Berechnet für: $C_{13}H_{13}N_3SO_2$. | Gefunden: |
|---|---|
| N = 15,27 %. | 15,13 %. |

## Einwirkung primärer und secundärer Amine auf Benzalchloridsulfochlorid.

Romburgh[1] berichtet zuerst über Derivate des Benzolsulfochlorids mit alkylirten Aminen, sowie über die Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf die entstandenen Producte. Die entstandenen Sulfamide sind besonders interessant geworden, seitdem Hinsberg[2] gezeigt hat, wie sich mit Hülfe des Benzolsulfochlorids sehr leicht primäre, secundäre und tertiäre Amine trennen lassen.

---

## Einwirkung von Methylamin auf Benzalchloridsulfochlorid.

Ein Molekül Benzalchloridsulfochlorid wurde in kleinen Portionen in eine wässerige $33^1/_3$ % Lösung von zwei Molekülen Methylamin eingetragen. Die Umsetzung erfolgte sofort unter beträchtlicher Wärmeentwickelung.

Das entstandene Sulfamid war anfangs dickflüssig, erstarrte aber beim Reiben mit einem Glasstabe und bei Anwendung einer Kältemischung sehr bald. Es wurden erst neue Mengen Sulfochlorid hinzugegeben, wenn die Umsetzung der ersten vollendet war. Wird diese Vorsichtsmassregel nicht inne gehalten, so erleidet man in Folge zu starker Erwärmung einen Verlust an Methylamin, die Ausbeuten werden dadurch geringer, weiter ist das entstandene Sulfamid nicht mehr einheitlich, da theilweise auch die beiden Chloratome der Gruppe $CHCl_2$ wieder durch Sauerstoff ersetzt werden und schliesslich entsteht als Reactionsproduct eine dickliche Masse, die trotz Reibens

[1] Recueil des trav. chim. des Pays-Bas III, 16.
[2] Ber. d. D. chem. Ges. XXIII, 2962.

mit einem Glasstabe, Anwendung von Kältemischungen und „Krystallinfection“ keine Neigung zur Krystallisation zeigt.

Nach wochenlangem Stehen wird allerdings das Reactionsproduct allmählich fest und liefert dann nach dem Umkrystallisiren dieselben wohl ausgebildeten Krystalle, welche andernfalls direct erhalten wurden.

Ist alles Sulfochlorid eingetragen, so lässt man zweckmässig 24 Stunden die Mischung stehen, filtrirt dann ab und löst das Sulfamid in der Kälte in Alkohol.

Man fügt der Lösung jetzt ca. ein drittel Volumen Wasser hinzu, resp. soviel, dass sie noch nicht getrübt wird, und erwärmt dann die klare Lösung so lange ganz schwach auf dem Wasserbade, bis die Mischung sich eben zu trüben beginnt, dann überlässt man sie der Krystallisation.

Man erhält so das Sulfamid in bedeutend besser ausgebildeten Krystallen als bei Anwendung von absolutem Alkohol. Es krystallisirt in zarten farblosen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 78° liegt.

Die Analyse ergab Werthe, welche auf eine Verbindung von der Formel

$$C_6 H_4 \begin{matrix} CH\,Cl_2 \\ SO_2\,NH\,CH_3 \end{matrix}$$

stimmen.

Zur Analyse des Benzalchloridsulfomethylamids wurde exsiccatortrockene Substanz verwendet.

I. 0,2762 g gaben nach dem Glühen mit Aetzkalk 0,3145 g Ag Cl, entsprechend 0,077803 g Cl.

II. 0,2264 g Substanz, nach der Methode von Dumas verbrannt, entwickelten bei 762 mm Druck und 15° C 10,4 ccm Stickstoff, entsprechend 0,01221376 g.

| Berechnet für: | Gefunden: | |
|---|---|---|
| $C_8 H_9 Cl_2 SO_2 N$ | | |
| Cl = 27,95 % | 28,17 % | — |
| N = 5,51 %, | — | 5,39 %. |

Wie das Benzalchloridsulfamid, ist auch das Benzalchloridsulfomethylamid unlöslich in kaltem Wasser; während aber jenes von heissem Wasser leicht in das Benzaldehydsulfamid umgesetzt wurde, erfolgt hier die Umsetzung bedeutend schwieriger. Beim anhaltenden Kochen löst es sich jedoch ebenfalls, und es krystallisirt alsdann aus der eingeengten Lösung in sehr langen, äusserst zarten Nadeln das entsprechende Derivat der Benzaldehydsulfosäure heraus. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 108°.

### Benzaldehydsulfomethylamid.

$$C_6H_4\begin{matrix}CHO\\SO_2NHCH_3\end{matrix}.$$

Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser. Es reagirt mit fuchsinschwefliger Säure und giebt mit Phenylhydrazin das entsprechende Hydrazon.

Eine Stickstoffbestimmung der Verbindung giebt ein Resultat, welches für die oben gegebene Formel stimmt.

0,1570 g Substanz entwickelten nach der Methode von Dumas bei 746 mm Druck und 14° C 10 ccm Stickstoff, entsprechend 0,011546 g.

| Berechnet für: | Gefunden: |
|---|---|
| $C_8H_9SO_3N$ | |
| N = 7,03 %. | N = 7,35 %. |

### Benzylidensulfomethylamid-Phenylhydrazon.

$$C_6H_4\begin{matrix}CHN{-}{-}NHC_6H_5\\SO_2NHCH_3\end{matrix}.$$

Die Darstellung dieser Verbindung geschah nach dem beim Hydrazon des Benzaldehydsulfamid angegebenen Verfahren.

Das Hydrazon krystallisirte aus verdünntem Alkohol in schwach gelblich gefärbten Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 165° liegt. Es ist unlöslich in kaltem, sehr wenig in heissem Wasser.

Eine Stickstoffbestimmung nach Dumas, mit exsiccatortrockener Substanz ausgeführt, ergab folgendes:

0,2311 g entwickelten bei 762 mm Druck und 15° C 28,5 ccm Stickstoff, entsprechend 0,03347040 g.

| Berechnet für: | Gefunden: |
|---|---|
| $C_{17}H_{15}N_3SO_2$ | |
| $N = 14{,}53\,\%$ | $14{,}91\,\%$ |

---

## Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Benzalchloridsulfomethylamid.

Fünf Gramm Benzalchloridsulfomethylamid wurden allmählich in dreissig Gramm rauchender Salpetersäure eingetragen. Die Lösung erfolgte in der Kälte und ohne Entwicklung rother Dämpfe. Nachdem alles eingetragen und in Lösung gegangen war, wurde die Mischung in Eiswasser gegossen. Es erfolgte sofort starke Trübung durch Abscheidung öliger Tröpfchen, die sich bald zu Boden senkten und beim Reiben mit einem Glasstabe in der ganzen Masse krystallinisch erstarrten. Die Krystallmasse wurde herausgespült, mit destillirtem Wasser gewaschen, bis das Abfliessende keine saure Reaction mehr zeigte, dann in Alkohol gelöst. Die Lösung wurde in derselben Weise, wie es beim Benzalchloridsulfomethylamid beschrieben wurde, mit Wasser verdünnt und der Krystallisation überlassen. Die Verbindung krystallisirt in grossen, farblosen, durchsichtigen, prismatischen Krystallen, deren Schmelzpunkt bei 56° liegt. Eine nochmalige Umkrystallisation änderte den Schmelzpunkt nicht.

Die Verbindung ist unlöslich in kaltem und heissem Wasser. Die qualitative Prüfung ergab die Anwesenheit von Schwefel, zeigte hingegen wieder, dass Cl eliminirt war. Es wäre hier nicht unmöglich, dass durch die oxydirenden Eigenschaften der Salpetersäure ein Derivat

der Sulfobenzoesäure entstanden wäre; alsdann müsste aber die Verbindung alkalilöslich sein. Ein Versuch zeigte jedoch die völlige Unlöslichkeit in verdünnter Kalilauge. Auch beim Erwärmen mit verdünnter Kalilauge erfolgte keine Lösung. Die Substanz schmolz nur, erstarrte dann wieder beim Erkalten und zeigte alsdann den gleichen Schmelzpunkt von 56° wie vorher.

Wird die Verbindung in Alkohol gelöst und mit fuchsinschwefliger Säure versetzt, so tritt die Rothfärbung augenblicklich ein. Derselbe Alkohol, für sich ebenso behandelt, giebt die Rothfärbung erst nach längerem Stehen und in bedeutend schwächerer Weise.

Gebildet ist demnach durch die Einwirkung der Salpetersäure

### Nitrobenzaldehydsulfomethylamid.

Durch eine Stickstoffbestimmung wurde dieses bestätigt. Eine vollständige Analyse ist von dem nachher beschriebenen entsprechenden Aethylaminderivat ausgeführt worden.

0,1313 g exsiccatortrockener Substanz, nach der Methode von Dumas verbrannt, entwickelten bei 750 mm Druck und 14° C 13,5 ccm Stickstoff, entsprechend 0,01567215 g.

| Berechnet für: | Gefunden: |
|---|---|
| $C_8 H_8 SO_5 N_2$ | |
| $N = 11{,}48\,\%$. | 11,93 %. |

---

## Einwirkung von Aethylamin auf Benzalchloridsulfochlorid.

### Benzalchloridsulfaethylamid.

$$C_6 H_4 \begin{matrix} CH Cl_2 \\ SO_2 NH C_2 H_5 \end{matrix}.$$

Genau in derselben Weise, wie es bei der Einwirkung

von Methylamin auf Benzalchloridsulfochlorid beschrieben wurde, wurde auch hier verfahren. Aus verdünntem Alkohol krystallisirte die Verbindung in Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 87° liegt.

Die Analyse, mit exsiccatortrockener Substanz ausgeführt, bestätigte obige Formel und führte zu folgenden Werthen.

I. 0,2039 g Substanz, nach der Methode von Dumas verbrannt, entwickelten bei 759 mm Druck und 13° C. 9,4 ccm Stickstoff, entsprechend 0,01109482 g.

II. 0,1947 g Substanz gaben nach dem Glühen mit Aetzkalk 0,2082 g AgCl, entsprechend 0,051505 g Cl.

III. 0,3390 g Substanz, im Einschlussrohr mit Brom oxydirt, gaben 0,2886 g $BaSO_4$, entsprechend 0,03963 g S.

| | Berechnet für: $C_9H_{11}Cl_2SO_2N$ | | Gefunden: |
|---|---|---|---|
| $C_9$ | = 108 = | 40,30 % | — |
| $H_{11}$ | = 11 = | 4,10 „ | — |
| $Cl_2$ | = 71 = | 26,50 „ | 26,45 |
| S | = 32 = | 11,94 „ | 11,69 |
| $O_2$ | = 32 = | 11,94 „ | — |
| N | = 14 = | 5,22 „ | 5,44 |
| | 268 = | 100,00 %. | |

## Benzaldehydsulfoäthylamid.

$$C_6H_4\begin{matrix}CHO\\SO_2NHC_2H_5\end{matrix}.$$

Durch anhaltendes Kochen mit heissem Wasser gelingt es auch hier das Benzalchloridsulfoäthylamid in das Benzaldehydsulfoäthylamid überzuführen. Die Umsetzung erfolgt aber noch schwieriger als bei dem entsprechenden Methylaminderivate.

Man löst daher zweckmässiger das Benzalchloridsulfoäthylamid in verdünnter Kalilauge auf, erhitzt die Lösung während einiger Stunden am Rückflusskühler und fällt nach dem Erkalten durch Ansäuern mit einer Mineralsäure das Sulfamid aus.

Das entstandene Product wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt.

Durch die Reaction mit fuchsinschwefliger Säure und die Phenylhydrazinreaction wurde die Anwesenheit der Aldehydgruppe in der Verbindung bewiesen.

Der Schmelzpunkt der in grossen Nadeln krystallisirenden Verbindung liegt bei 72 °C.

Die Analyse, mit exsiccatorkrockener Substanz ausgeführt, ergab folgende Werthe.

I. 0,3562 g Substanz, mit Bleichromat verbrannt, gaben 0,6583 g $CO_2$ und 0,1775 g $H_2O$, entsprechend 0,1794545 g C und 0,01972222 g H.

II. 0,1445 g Substanz, nach der Methode von Dumas verbrannt, gaben bei 754 mm Druck und 15 °C 8,2 ccm Stickstoff entsprechend 0,00957022 g.

| | Berechnet für: $C_9H_{11}SO_3N$ | | Gefunden: |
|---|---|---|---|
| $C_9$ | = 108 = | 50,70 % | 50,38 % |
| $H_{11}$ | = 11 = | 5,17 „ | 5,53 „ |
| $O_3$ | = 48 = | 22,54 „ | — |
| S | = 32 = | 15,02 „ | — |
| N | = 14 = | 6,57 „ | 6,62 „ |
| | 213 = | 100,00 %. | |

## Benzylidensulfäthylamid-Phenylhydrazon.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CHN.NHC_6H_5 \\ SO_2NHC_2H_5 \end{matrix}$$

Zu der Lösung von Benzaldehydsulfoäthylamid wurde die berechnete Menge Phenylhydrazin, in wenig verdünnter Essigsäure gelöst, gegeben, dann das ausgeschiedene Hydrazon wie das entsprechende Methylaminderivat weiter behandelt. Es krystallisirte aus verdünntem Alkohol in lockeren, schwach gelblich gefärbten Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 102 °C liegt.

Eine Stickstoffbestimmung ergab einen für obige Formel stimmenden Werth.

0,1244 g exsiccatortrockener Substanz, nach der Methode von Dumas verbrannt, gaben bei 758 mm Druck und 12° C. 14,6 ccm Stickstoff, entsprechend 0,01728494 g.

| Berechnet für: | Gefunden: |
|---|---|
| $C_{15}H_{17}N_3SO_2$ | |
| N = 13,86 % | 13,89 % |

## Nitrobenzaldehydsulfoäthylamid.

Die Darstellung dieser Verbindung geschah nach dem unter Benzaldehydsulfonitromethylamid beschriebenen Verfahren.

Durch die qualitativen Reactionen wurde die Anwesenheit der Aldehydgruppe nachgewiesen. Aus verdünntem Alkohol scheiden sich beim langsamen Verdunsten breite prismatische Krystalle ab, deren Schmelzpunkt bei 79° liegt.

Dieselben sind unlöslich in kaltem und heissem Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Die Analyse der exsiccatortrockenen Substanz führte zu folgenden Werthen:

I. 0,2177 g Substanz gaben, nach der Methode von Dumas verbrannt, bei 766 mm Druck und 12° C 20,2 ccm N, entsprechend 0,02417132 g.

II. 0,2316 g exsiccatortrockener Substanz lieferten bei der Verbrennung mit Bleichromat 0,0728 g $H_2O$ und 0,3540 g $CO_2$, entsprechend 0,00808888 g H und 0,09654545 g C.

III. 0,2002 g Substanz gaben nach der Methode von Carius 0,1824 g $BaSO_4$, entsprechend 0,025050 g S.

| Berechnet für: | | | Gefunden: | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_9H_{10}SO_5N_2$ | | | I. | II. | III. |
| $C_9$ = 108 | = | 41,86 | — | 41,68 | — |
| $H_{10}$ = 10 | = | 3,88 | — | 3,92 | — |
| S = 32 | = | 12,40 | — | — | 12,51 |
| $O_5$ = 80 | = | 31,01 | — | — | — |
| $N_2$ = 28 | = | 10,85 | 11,10 | — | — |
| 258 | = | 100,00. | | | |

## Einwirkung von Dimethylamin auf Benzalchloridsulfochlorid.

### Benzalchloridsulfodimethylamid.

$$C_6H_4\begin{matrix}CHCl_2\\SO_2N<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\end{matrix}$$

Die Darstellung geschah nach dem unter Benzalchloridsulfomethylamid beschriebenen Verfahren. Aus verdünntem Alkohol krystallisirte die Verbindung in langen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 69° liegt. Die Analyse, mit exsiccatortrockener Substanz ausgeführt, gab für obige Formel stimmende Werthe.

0,1385 g Substanz gaben nach dem Glühen mit Aetzkalk 0,1465 g AgCl, entsprechend 0,036241 g Cl.

II. 0,3110 g Substanz, nach der Methode von Dumas verbrannt, lieferten bei 762 mm Druck und 15° C 15 ccm Stickstoff, entsprechend 0,0176160 g.

| Berechnet für: | Gefunden: |
|---|---|
| $C_9H_{11}Cl_2SO_2N$ | |
| Cl = 26,50 % | 26,18 % |
| N = 5,22 „ . | 5,66 „ . |

### Benzaldehydsulfodimethylamid.

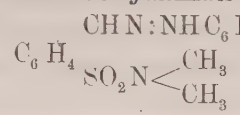
$$C_6H_4\begin{matrix}CHO\\SO_2N<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\end{matrix}$$

Die Verbindung wurde durch Kochen mit Wasser aus Benzalchloridsulfodimethylamid erhalten. Aus der eingeengten wässerigen Lösung scheidet sich in langen, zarten Nadeln das neue Sulfamid aus, deren Schmelzpunkt bei 71° C liegt. Die qualitative Prüfung ergab die Abwesenheit von Chlor und zeigte ferner das Vorhandensein der Aldehydgruppe in der Verbindung. Schwefel wurde qualitativ nachgewiesen.

0,1612 g exsiccatortrockener Substanz, nach der Methode von Dumas verbrannt, ergaben bei 746 mm Druck und 13° C 9,5 ccm Stickstoff, entsprechend 0,01104755 g.

| Berechnet für: | Gefunden: |
|---|---|
| $C_9H_{11}SO_3N$ | |
| $N = 6{,}57\,\%$. | 6,85 %. |

**Benzylidensulfodimethylamid-Phenylhydrazon.**



Das Hydrazon wurde aus dem Benzaldehydsulfodimethylamid in bekannter Weise hergestellt. Die Verbindung krystallisirt aus verdünntem Alkohol in zarten, schwach gelblich gefärbten Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 198° liegt. Das Hydrazon ist leicht löslich in Alkohol, unlöslich in kaltem und wenig löslich in heissem Wasser.

| Berechnet für: | Gefunden: |
|---|---|
| $C_{15}H_{17}N_3SO_2$ | |
| $N = 13{,}86\,\%$. | 14,06. |

**Benzaldehydsulfomethyläthylamid.**

Die stark elektronegative Gruppe $R.SO_2$ beeinflusst die Amidgruppe derart, dass die Wasserstoffatome derselben für Metall leicht vertretbar sind. Die Sulfamide sind daher in Alkalien unter Salzbildung leicht löslich. Auf diesen Eigenschaften beruht ein Verfahren von O. Hinsberg[1] zur Darstellung gemischter Amide. Diese Methode bewährt sich auch hier und giebt fast quantitative Ausbeute.

2 g Benzalchloridsulfomethylamid wurden in absolutem Alkohol gelöst, dann mit überschüssiger Natronlauge und

[1] Ann. d. Chem. u. Pharm. 265, 178.

Jodäthyl versetzt. Das Gemisch wurde während mehrerer Stunden am Rückflusskühler erhitzt.

Das überschüssige Jodäthyl wurde auf dem Wasserbade verjagt, durch Zusatz einer genügenden Menge Wasser wurde das Sulfamid aus der Lösung ausgefällt und dieses, nachdem der Alkohol auf dem Wasserbade ebenfalls verjagt war, der Mischung durch Ausschütteln mit Aether entzogen. Es hinterblieb nach dem Verdunsten des Aethers als ein dickflüssiges Oel, welches auch beim Einbringen in eine Kältemischung nicht erstarrte. Bei der innegehaltenen Darstellungsmethode ist es nach den bisher beschriebenen Thatsachen wahrscheinlich, dass sich das Methyläthylsulfamid des Benzaldehyd bildet. Eine qualitative Prüfung auf Chlor ergab auch ein negatives Resultat, während mit Phenylhydrazin und ferner mit fuchsinschwefliger Säure die Aldehydreactionen erhalten wurden.

Eine Stickstoffbestimmung des über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrockneten und direct im Schiffchen verbrannten dickflüssigen Oeles ergab einen für obige Formel stimmenden Werth.

0,2242 g Substanz entwickelten nach der Methode von Dumas bei 750 mm Druck und 12° C 12,2 ccm Stickstoff, entsprechend 0,01428864 g.

| Berechnet für: | Gefunden: |
|---|---|
| $C_{10}H_{13}SO_3N$ | |
| $N = 6{,}17\,\%$. | 6,37. |

## Benzalchloridsulfoamidoazobenzol.

$$C_6H_4\begin{matrix}CHCl_2\\SO_2NH.C_6H_4N:NC_6H_5\end{matrix}.$$

5 g Benzalchloridsulfochlorid (1 Molekül) wurden mit 8 g Amidoazobenzol (etwas weniger wie 2 Mol.) in Benzol gelöst und während einiger Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das ausgeschiedene salzsaure Amidoazobenzol abfiltrirt und das Filtrat abermals einige Stunden am Rückflusskühler erwärmt. Es

hatten sich noch geringe Mengen salzsauren Amidoazobenzols ausgeschieden, die ebenfalls abfiltrirt wurden. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade verdunstet und der Rückstand mehrere Male aus Alkohol umkrystallisirt. Die Verbindung bildet dunkelrothe Krystallwarzen, deren Schmelzpunkt bei 95° liegt. In Alkohol und Aether ist der Körper mit weinrother, in Benzol mit dunkelrother Farbe löslich. In kaltem Wasser unlöslich, findet bei anhaltendem Erhitzen eine nur theilweise Lösung statt und zwar so, dass die Chloratome der $CHCl_2$-Gruppe wieder eliminirt werden. Die Lösung wurde noch heiss filtrirt und das Filtrat verdampft, es hinterblieb ein anscheinend amorpher Körper, in welchem durch qualitative Reactionen kein Chlor nachweisbar war.

Die Analyse der Verbindung mit exsiccatortrockener Substanz ergab für obige Formel stimmende Werthe.

I. 0,2778 g Substanz, mit Bleichromat verbrannt, gaben 0,1003 g $H_2O$ und 0,5549 g $CO_2$, entsprechend 0,0111444 g H und 0,15127272 g C.

II. 0,2046 g gaben nach dem Glühen mit Aetzkalk 0,1420 g AgCl, entsprechend 0,035128 g Cl.

Durch qualitative Reaction wurde Schwefel in der Verbindung nachgewiesen.

| Berechnet für: $C_{19}H_{15}Cl_2SO_2N_3$ | Gefunden: |
|---|---|
| $C_{19} = 228 = 54{,}29\,\%$ | 54,45 % |
| $H_{15} = 15 = 3{,}57$ „ | 4,01 „ |
| $Cl = 71 = 16{,}90$ „ | 17,16 „ |

In der Einleitung wurde bereits erwähnt, dass benzaldehydsulfosaures Natrium in wässeriger Lösung durch den Luftsauerstoff theilweise zu sulfobenzoesaurem Natrium oxydirt wird. Folgende experimentelle Thatsachen leiten zu dieser Annahme hin.

Es wurden an zehn aufeinander folgenden Tagen je 1 g benzaldehydsulfosaures Natrium in 100 ccm Wasser

gelöst. Die Lösungen wurden, um sie mit der Luft möglichst in Berührung zu bringen, an jedem Tage mehrere Male in andere Gefässe umgegossen, ferner wurden dieselben in offenen Gefässen aufbewahrt, die, nur um das Hineinfallen von Staub zu verhüten, lose bedeckt wurden. Es waren mithin zehn Lösungen vorhanden, die je ein Gramm benzaldehydsulfosaures Natrium gelöst in 100 ccm Wasser enthielten und von denen No. I zehn Tage lang der Luft ausgesetzt gewesen war, während Nr. X soeben frisch bereitet war.

Von diesen Lösungen wurden je 20 ccm in gleich weite Reagensgläser pipettirt, so dass die Flüssigkeitsschichten in allen zehn Gläsern nahezu gleich hoch waren.

Ferner wurde eine in der Kälte gesättigte wässerige Lösung von Fuchsin durch Einleiten von schwefliger Säure entfärbt und 10 ccm dieser concentrirten Lösung ebenfalls zu 100 ccm mit destillirtem Wasser aufgefüllt.

Von dieser verdünnten Lösung wurden je 5 ccm in 10 andere Reagirgläser pipettirt, dann der Inhalt dieser mit dem der ersten schnell vereinigt.

Die Rothfärbung trat in allen Lösungen fast gleichzeitig auf. Ein Unterschied in der Intensität der Färbung war aber deutlich wahrnehmbar, wenn man von oben her durch die ganze Flüssigkeitsschicht gegen ein untergelegtes Stück weisses Papier sah. Namentlich deutlich trat dieser Unterschied in der Färbung zwischen der ersten und letzten Lösung hervor. Nach einigen Minuten begannen die Lösungen zu verblassen und zwar streng nach der Reihenfolge, nach der sie angefertigt wurden. Nr. X behielt die Rothfärbung am längsten.

Da in allen Lösungen die gleiche Menge (0,2 g) benzaldehydsulfosaures Natrium gelöst war, und da alle mit der gleichen Menge einer Lösung von fuchsinschwefliger Säure versetzt wurden, so müsste die Intensität der Färbung in allen gleich stark sein.

Da dieses aber, wie oben gezeigt wurde, nicht der

Fall war, so dürfte die Annahme gerechtfertigt erscheinen, dass in den schwächer gefärbten Lösungen ein Theil des benzaldehydsulfosauren Natriums zu sulfobenzoesaurem Natrium durch den Luftsauerstoff oxydirt worden war.

## Einwirkung von Salpetersäure auf Benzalchloridsulfochlorid.

Von E. Kafka wurden in der bereits mehrfach erwähnten Abhandlung Versuche angestellt, um die freie Benzaldehydsulfosäure in eine Nitrobenzaldehydsulfosäure überzuführen. Sämmtliche Versuche hatten ein negatives Resultat. Die Salpetersäure wirkte nur oxydirend und es entstand Sulfobenzoesäure.

Es wurde versucht, ob die Einführung einer Nitrogruppe in das Benzalchloridsulfochlorid gelingt; von dem entstandenen Product wäre es leicht, zu der freien Säure zu kommen.

Angewendet wurden concentrirte Salpetersäure, rauchende Salpetersäure und eine Mischung von rauchender Salpetersäure mit Schwefelsäure.

Kalte concentrirte Salpetersäure ist ohne Einwirkung auf das Sulfochlorid. Nach dem Erwärmen im Wasserbade findet eine langsame Einwirkung statt. Es bedarf aber längeres Erwärmen im Wasserbade und häufiges Umschütteln, ehe sämmtliches Sulfochlorid von der Salpetersäure gelöst wird.

Rauchende Salpetersäure sowie das Nitrirgemisch lösen Sulfochlorid schon in der Kälte ruhig auf, ohne dass rothe Dämpfe von der Salpetersäure entwickelt werden. Die Lösung des Benzalchloridsulfochlorid in Salpetersäure wurde hierauf in allen Fällen in Eiswasser gegossen.

Es scheidet sich ein krystallinischer Körper ab, der mit Wasser ausgewaschen wurde, bis das Abfliessende neutrale Reaction zeigte, und dann aus Aether umkrystallisirt wurde.

Nach der Methode von Dumas analysirt, ergab sich, dass ein stickstofffreier Körper vorlag. In der wässerigen salpetersauren Lösung, welche vom ausgeschiedenen krystallinischen Körper abfiltrirt wurde, konnte mit salpetersaurem Silber Chlorwasserstoffsäure nachgewiesen werden. Die Salpetersäure dürfte somit zunächst die beiden Chloratome der $CHCl_2$-Gruppe eliminiren, vorübergehend ein Benzaldehydsulfochlorid bilden und dann weiter zur Sulfobenzoesäure oxydiren.

Bei längerer Einwirkung der rauchenden Salpetersäure resp. des Nitrirgemisches auf das Benzalchloridsulfochlorid, namentlich aber nach dem Erwärmen, erhält man keine krystallinische Ausscheidung nach dem Eintragen in Wasser. Es erfolgt völlige Lösung. Aus dieser Lösung konnte Metasulfobenzoesäure erhalten werden. Das Benzalchloridsulfochlorid gehört also ebenfalls der Meta-Reihe an.

In dem erwähnten krystallinischen Körper liegt anscheinend eine Mischung von Benzaldehydsulfochlorid und Benzalchloridsulfochlorid vor. Eine Chlorbestimmung ergab für das Benzalchloridsulfochlorid berechnet zu niedrige Werthe, für das Benzaldehydsulfochlorid dagegen bedeutend zu hohe. Es gelang leider nicht, trotz zahlreicher Versuche, Benzaldehydsulfochlorid rein zu erhalten.

## Eigenschaften des bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf benzaldehydsulfosaures Natrium entstandenen flüssigen Reactionsproductes.

Wie eingangs dieser Abhandlung erwähnt wurde, entsteht bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf benzaldehydsulfosaures Natrium neben dem festen Sulfochlorid (ca. 90 %) auch ein zähflüssiges Product (ca. 10 %).

Dasselbe wurde an der Wasserstrahlpumpe von dem Benzalchloridsulfochlorid abgesaugt, dann mit Wasser ausgewaschen, in Aether gelöst und, nachdem dieser ver-

dunstet war, einer Kältemischung ausgesetzt. Dasselbe blieb auch bei 20° noch dickflüssig. Es wurde nun während mehrerer Wochen bei Seite gesetzt. Nach Verlauf längerer Zeit ergab sich alsdann, dass ein grosser Theil, über die Hälfte des Ganzen, erstarrt war. An der Saugpumpe wird abermals der feste Antheil von dem flüssig gebliebenen getrennt und ersterer wiederholt aus Aether umkrystallisirt. Durch seinen Schmelzpunkt erwies sich derselbe als Benzalchloridsulfochlorid. Der noch flüssig gebliebene Antheil wurde wiederum einer Kältemischung ausgesetzt und dann nochmals während mehrerer Wochen bei Seite gesetzt. Eine erneute Ausscheidung von Benzalchloridsulfochlorid fand jedoch nicht mehr statt. Der noch zur Verfügung stehende geringe Rest des flüssigen Sulfochlorids wurde nun mit Wasser anhaltend gekocht, bis Lösung erfolgt war. Die filtrirte und eingeengte Lösung reagirte weder mit fuchsinschwefliger Säure noch mit Phenylhydrazin. Es wurde auf dem Wasserbade der Rest völlig eingeengt, dann unter den Exsiccator gebracht. Löslichkeitsverhältnisse und Schmelzpunkt wiesen auf Metasulfobenzoesäure hin. Qualitativ wurde das Vorhandensein von Schwefel constatirt. Zu einer völligen Analyse genügte das vorhandene Material nicht.

Es wurden ferner 5 g flüssiges Sulfochlorid, das bei einer erneuten Darstellung des Benzalchloridsulfochlorid erhalten worden war, direct mit alkoholischer Ammoniaklösung behandelt. Die Abscheidung von Benzalchloridsulfochlorid aus dem flüssigen Product war nicht abgewartet worden. Die erhaltenen Sulfamide wurden längere Zeit mit Wasser gekocht, die Lösung dann eingedampft und zur Krystallisation bei Seite gestellt. Es schied sich aus der Lösung das durch seine Krystallform leicht erkennbare Benzaldehydsulfamid aus. Daneben waren aber kleinere Blättchen vorhanden. Wegen des geringen zu Gebote stehenden Materials gelang es leider nicht, letztere durch fractionirte Krystallisation rein zu erhalten.

Das Gemisch der Krystalle wurde daher abfiltrirt und nach dem Trocknen mit Aetznatron geschmolzen. Das geschmolzene Aetznatron wirkte ungefähr eine halbe Stunde auf die Sulfamide ein. Nach dem Erkalten wurde mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, dann das Ganze wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Aus den vereinigten ätherischen Auszügen wurde der Aether verdunstet. Es hinterblieb ein weisser Rückstand, der gemäss der Darstellung aus Oxybenzoesäure bestehen musste.

Um den Nachweis der einzelnen Isomeren und dadurch rückschliessend auch die Constitution der Sulfamide zu führen, wurde das verschiedene Verhalten der Isomeren gegen Chloroform und gegen Eisenchloridlösung benutzt.

Die Oxybenzoesäuren wurden mit Chloroform digerirt. Der Auszug wurde dann filtrirt und auf dem Wasserbade verdunstet. Chloroform löst hauptsächlich nur die Orthooxybenzoesäure, die beiden anderen Isomeren sind bedeutend schwieriger in Chloroform löslich.

Nach dem Verdunsten des Chloroforms auf einem Uhrgläschen wurden Spuren einer festen Substanz erhalten, die in Wasser gelöst wurden. Diese wässerige Lösung gab mit sehr verdünnter Eisenchloridlösung sofort die für die Orthooxybenzoesäure charakteristische Violettfärbung.

Ein Theil des nach dem Behandeln mit Chloroform hinterbliebenen Rückstandes wurde ebenfalls in Wasser gelöst und mit verdünnter Eisenchloridlösung versetzt.

Es erfolgte keine Reaction. Para-Oxybenzoesäure giebt einen gelben amorphen Niederschlag, kann somit nicht zugegen sein.

Der Rest wurde zwischen zwei Uhrgläsern vorsichtig sublimirt. Durch den Schmelpunkt des Sublimates, der zu 200° gefunden wurde, war dieses als Metaoxybenzoesäure identificirt.

## Einwirkung von Chloranhydriden der Schwefelsäure auf Benzaldehyd.

Das erste Chloranhydrid der Schwefelsäure $SO_2<^{Cl}_{OH}$ das Sulfurylhydroxylchlorid oder Chlorsulfonsäure wirkt in doppelter Weise auf organische Verbindungen ein. Es vermag entweder ein Sulfochlorid oder direct eine Sulfosäure zu bilden. So erhielten Peter Claesson und K. Wallin[1] durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Toluol ein Gemisch der drei isomeren Toluolsulfonsäuren sowie der zugehörigen Sulfochloride. Noyes[2] zeigte freilich später, dass das vermeintliche Metatoluolsulfamid, welches von P. Claesson und K. Wallin aus Toluolsulfochlorid durch Einwirkung von Ammoniak hergestellt war, aus einem Gemisch von Para- und Orthotoluolsulfamid bestehe. Armstrong[3] konnte aus Benzol und Chlorsulfonsäure nur Benzolsulfosäure erhalten. Otto und Beckurts[4] zeigten dagegen, dass unter veränderten Bedingungen neben der Sulfosäure auch Sulfone und Sulfosäurechloride entstehen.

Heumann und Köchlin[5] erklären diese Bildungsweise als Folgen einer secundären Reaction.

In der ersten Phase wird nach ihnen die Sulfosäure gebildet gemäss der Gleichung

$$C_6H_6 + SO_2<^{OH}_{Cl} = C_6H_5SO_2OH + HCl$$

dann reagirt ein anderes Molekül Chlorsulfonsäure auf die gebildete Benzolsulfonsäure

$$C_6H_5SO_2OH + SO_2<^{OH}_{Cl} = C_6H_5SO_2Cl + SO_2<^{OH}_{OH}$$

[1] Ber. d. D. chem. Ges. XII. 1848.
[2] Americain. chemic. Journ. VIII. 177.
[3] Ber. d. D. chem. Ges. IV. 336.
[4] Ber. d. D. chem. Ges. XI. 2061.
[5] Ber. d. D. chem. Ges. XV. 1117.

Auch die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Alkohole ist untersucht worden.

Claesson[1] erhielt aus Chlorsulfonsäure und primären Alkoholen Aetherschwefelsäuren. Untersuchungen über das Verhalten von Aldehyden scheinen noch nicht vorhanden zu sein.

29 Gramm Chlorsulfonsäure, gleich einem Molekül, wurden in 27 Gramm Benzaldehyd, gleich einem Molekül, unter sorgfältiger Kühlung tropfenweise eingetragen.

Die Reaction verlief zunächst normal.

Die Mischung färbte sich dunkler, und es entwich ruhig Salzsäuregas. Als aber die Gesammtmenge der Chlorsulfonsäure eingeträufelt war und die Mischung sich selbst überlassen blieb, begann nach kurzer Zeit eine Zersetzung, die immer stürmischer wurde. Die ganze Masse blähte sich stark auf, und es bildete sich eine dunkelgraue, sehr poröse, schwammige Masse, die weder in Wasser, Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff oder Chloroform löslich war.

Um die Heftigkeit der Reaction zu mildern, wurde ein Molekül Benzaldehyd in das gleiche Volumen Chloroform und ein Molekül Chlorsulfonsäure in fünf Volumen Chloroform gelöst, alsdann die Lösung der Clorsulfonsäure wieder tropfenweise in die Benzaldehydlösung eingetragen. Die Mischung färbte sich erst braun, dann grünlich; als alles eingetragen war, war sie bereits tiefschwarz gefärbt.

Die Ausscheidung der harzigen Masse hatte bereits begonnen. Nach einer halben Stunde ruhigen Stehens in der Kältemischung war die Zersetzung fast beendet. Das Chloroform siedete, und es blieb nur die unlösliche verharzte Masse zurück.

[1] Journ. f. prakt. Chemie, II. 20, 1.

## Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Benzaldehyd.

Das zweite Chloranhydrid der Schwefelsäure $SO_2<^{Cl}_{Cl}$ das Sulfurylchlorid, reagirt ebenfalls in doppelter Weise auf aromatische Verbindungen, wie dieses namentlich durch die Untersuchungen von A. Töhl und O. Eberhard[1] gezeigt ist.

Bei gewöhnlicher Temperatur wird Benzaldehyd von Sulfurylchlorid nicht angegriffen. Die Reaction beginnt erst, wenn die Mischung auf dem Wasserbade erwärmt wird. Es wurde folgendermassen verfahren. Benzaldehyd wurde am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt, und eine molekulare Menge Sulfurylchlorid durch das Kühlrohr in kleinen Portionen eingetragen. Die entweichenden Gase wurden in destillirtem Wasser absorbirt und als schweflige Säure und Salzsäure qualitativ nachgewiesen. Bald nach Beendigung der Operation wurde bei schräg gestelltem Kühler etwa unzersetzt gebliebenes Sulfurylchlorid auf dem Wasserbade abdestillirt. Dann wurde ein Theil des Reactionsproductes der Destillation unterworfen und der andere Theil in Wasser eingetragen

Bei der Destillation wurden zwei Fractionen aufgefangen. Der bei 175—185° übergehende Antheil erwies sich als Benzaldehyd, während in der bei 194—200° übergehenden Flüssigkeit Benzoylchlorid erkannt wurde.

Durch Behandeln der letzten Fraction mit Ammoniaklösung wurde das Benzamid von Schmelzp. 130° erhalten.

Ferner wurde durch anhaltendes Kochen mit Wasser völlige Lösung erzielt. In der Lösung wurde qualitativ Salzsäure nachgewiesen. Beim Erkalten der Lösung krystallisirte in langen Nadeln eine Verbindung, die durch ihren Schmelzpunkt 122° und ihr Verhalten gegen Eisenchloridlösung als Benzoesäure erkannt wurde.

---

[1] Ber. d. D. chem. Ges. XXVI. 2940.

Der in Wasser eingetragene Antheil war fast völlig erstarrt. An der Saugpumpe wurde der flüssige Antheil abgesaugt und wiederum als Benzoylchlorid erkannt. In dem festen Antheil wurde qualitativ Chlor nachgewiesen, Schwefel war nicht vorhanden. Von kaltem Wasser wird die Verbindung nicht angegriffen, beim Kochen erfolgt leicht Lösung und es krystallisirt beim Erkalten wiederum Benzoesäure heraus. Beim Erhitzen spaltet sich die Verbindung in Benzoylchlorid und Benzaldehyd.

Diese sämmtlichen Eigenschaften kommen den von Laurent und Gerhardt[1] durch Einwirkung von trockenem Chlor auf Benzaldehyd dargestelltem Chlorbenzoylbenzoat $C_6H_5CH<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>CClC_6H_5$ zu.

Beim Erhitzen von Sulfurylchlorid mit Benzaldehyd im zugeschmolzenen Rohr auf 140° wurde dasselbe Reactionsproduct erhalten.

Das Chloranhydrid der Pyroschwefelsäure, das Pyrosulfurylchlorid $SO_2<\begin{matrix}Cl\\O\\SO_2<Cl\end{matrix}$, wirkte in derselben Weise verharzend auf Benzaldehyd wie die Chlorsulfonsäure.

## Versuche zur Darstellung der Para- und Ortho-Benzaldehydsulfosäure.

Um Methylgruppen aromatischer Kohlenwaserstoffe in Aldehydgruppen überzuführen, pflegt man sehr häufig ein oder zwei Wasserstoffatome der Methylgruppe durch Chloratome zu ersetzen, um von diesen durch einfache Operationen zur Aldehydgruppe zu gelangen. So erhielten Lauth und Grimaux[2] aus Benzylchlorid $C_6H_5CH_2Cl$ durch Kochen

[1] Journ. f. prakt. Chemie. Jahrg. 1850, pag. 489.
[2] Bulletin de la société chimique VII. 108.

mit Bleinitrat unter Druck Benzaldehyd. Die Gruppe $CHCl_2$ lässt sich, wie auch in dieser Abhandlung mehrfach gezeigt ist, durch Kochen mit Wasser oder Alkalien leicht in die Aldehydgruppe CHO überführen. Aus Metabenzalchloridsulfochlorid wurde auf diese Weise die Metabenzaldehydsulfosäure dargestellt. Wenn es also gelingt, Para- oder Orthotoluolsulfochlorid resp. deren Sulfamide, die nach dem Verfahren von Peter Claesson und K. Wallin[1] leicht zugänglich sind, durch Chloriren entweder in die Benzylchlorid- oder in die entsprechenden Benzalchloridderivate überzuführen, so ist hiermit die Synthese der Aldehydverbindungen gegeben.

Als Chlorirungsmittel gelangte bei nachfolgend beschriebenen Versuchen Sulfurylchlorid zur Anwendung.

## Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Paratoluolsulfochlorid.

Molekulare Mengen von Sufurylchlorid (fünfzehn Gramm) und Paratoluolsulfochlorid (zwanzig Gramm) wurden am Rückflusskühler im directen Sonnenlicht während fünf Stunden auf 120° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reactionsproduct in Wasser gegossen. Es wurden ca. 12 Gramm festes und ca. 6 Gramm flüssiges Reactionsproduct erhalten. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Aether zeigte der feste Antheil einen Schmelzpunkt von 69°. Derselbe wurde mit wässeriger Ammoniaklösung behandelt, und aus ihm ein Sulfamid erhalten, das einen Schmelzpunkt von 134° hatte. Chlor war durch qualitative Reactionen nicht nachweisbar. Der feste Antheil des Reactionsproductes hatte sich somit als unverändertes Paratoluolsulfochlorid erwiesen.

Eine qualitative Prüfung des flüssigen Antheils auf

[1] Ber. d. D. chem. Ges. XII. 1848.

Schwefel ergab, dass Schwefel in der Verbindung nicht vorhanden war. Der Siedepunkt der Verbindung wurde zu 160° bestimmt. Das ganze flüssige Reactionsproduct wurde nun während fünf bis bis sechs Stunden auf dem Wasserbade mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung digerirt. Es wurden neue Mengen Kaliumpermanganat hinzugegeben, wenn die Rothfärbung verschwunden war. Zum Schluss wurde durch Versetzen mit kleinen Mengen Alkohol das überschüssige Permanganat zerstört und die Lösung dann noch heiss filtrirt. Die filtrirte Lösung wurde auf dem Wasserbade etwas eingedampft, dann nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaction versetzt. Es erfolgte sofort eine starke Trübung der Flüssigkeit, und es schieden sich amorphe oder krystallinische Massen aus, die abfiltrirt wurden und nach dem Trocknen zwischen zwei Uhrgläsern sublimirt wurden. Es wurde so ein schneeweisses, sehr lockeres Sublimat erhalten, dessen Schmelzpunkt bei 236° lag.

Eine Chlorbestimmung des Sublimates ergab folgenden Werth.

0,1024 g Substanz gaben nach dem Glühen mit Aetzkalk 0,0943 g Ag Cl, entsprechend 0,0233282 g Cl.

Es berechnet sich hieraus Chlor = 22,79 %. Für eine Parachlorbenzoezäure, auf welche auch der gefundene Schmelzpunkt stimmt, berechnen sich 22,69 %.

Es folgt hieraus, dass das flüssige Reactionsproduct, welches durch die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Paratoluolsulfochlorid erhalten wurde, Parachlortoluol ist. Die Sulfongruppe ist mithin von dem Benzolkern abgesprengt worden und durch Chlor ersetzt.

Es wurde noch versucht, durch directes Einleiten von trockenem Chlor in auf 120° erhitztes Paratoluolsulfochlorid ein in der Seitenkette chlorirtes Product zu erhalten. Es zeigte sich aber auch hier, dass zunächst eine Abspaltung der Sulfongruppe erfolgte, alsdann begann normaler Weise die Chlorirung in der Seitenkette.

## Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Paratoluolsulfamid.

Molekulare Mengen von Sulfurylchlorid und Paratoluolsulfamid wurden während mehrerer Stunden im Sandbade auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das gesammte Reactionsproduct aus Aether umkrystallisirt.

Eine Chlorbestimmung desselben ergab 6,32 %. Qualitativ konnten Schwefel und Stickstoff nachgewiesen werden. Durch anhaltendes Kochen mit verdünnter Natronlauge konnte das Chlor nicht eliminirt werden, kann mithin nicht in der Seitenkette sitzen. Für eine Verbindung $C_6H_3Cl$ $SO_2NH_2$ berechnen sich 17,27 % Chlor. Das erhaltene Product dürfte demnach noch stark mit unverändertem Paratoluolsulfamid verunreinigt sein.

Es wurde nun die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Paratoluolsulfamid im zugeschmolzenen Rohr untersucht, und zwar wurden fünf Gramm Sulfurylchlorid und fünf Gramm Paratoluolsulfamid während zwei Stunden im Einschlussrohr auf 170° erhitzt. Als nach dem Erkalten das Rohr geöffnet wurde, zeigte es sich zunächst, dass in demselben sehr starker Druck vorhanden war. Das gesammte Reactionsproduct wurde mit Wasser herausgespült. Die Hauptmenge desselben war flüssig, daneben wurde ca. 1,5 g festes Reactionsproduct erhalten. Letzteres wurde aus Aether umkrystallisirt.

In demselben wurden durch qualitative Reactionen Schwefel, Chlor und Stickstoff nachgewiesen. Der Schmelzpunkt der Verbindung lag zwischen 118°—130°. Es war schon dies ein Zeichen dafür, dass eine einheitliche Substanz nicht vorlag.

Die Analyse der Verbindung führte zu folgenden Werthen:

0,1232 g der exsiccatortrockenen Substanz gaben nach dem Glühen mit Aetzkalk 0,1014 g $AgCl$, entsprechend 0,025085 g Cl.

0,1544 g der exsiccatortrockenen Substanz, nach der Methode von Dumas verbrannt, entwickelten bei 751 mm Druck und 14° C 8,4 ccm Stickstoff, entsprechend 0,0976500 g.

Es berechnen sich hieraus:

$$Cl = 20{,}36\,\%$$
$$N = 6{,}32\,\%.$$

Eine Verbindung von der Formel

$$C_6H_3\begin{matrix}CH_3\\Cl\\SO_2NH_2\end{matrix} \text{ verlangt } 17{,}27\,\%\ Cl \text{ und } 6{,}81\,\%\ N.$$

Es dürfte diese Verbindung mit einer chlorreicheren Verbindung verunreinigt vorliegen. Eine Trennung durch fractionirte Krystallisation konnte wegen des geringen zur Verfügung stehenden Materials nicht ausgeführt werden.

Durch Kochen mit verdünnter Natronlauge konnte das Chlor nicht eliminirt werden, ist mithin an den Benzolkern gebunden.

In dem gleichzeitig entstandenen flüssigen Reactionsproduct konnten durch qualitative Reactionen nur Schwefel und Chlor nachgewiesen werden. Stickstoff konnte auch nach der Methode von Dumas nicht nachgewiesen werden. Das Product zeigte den charakteristischen Geruch eines Sulfochlorides und ging nach dem Behandeln mit wässeriger Ammoniaklösung in ein Sulfamid vom Schmelzpunkt 127—128° über. Dasselbe bildet feine, zarte Nadeln, die leicht in Alkohol und Aether löslich sind. Das Sulfamid ist ferner löslich in heissem Wasser. Das aus heissem Wasser umkrystallisirte Product zeigte denselben Schmelzpunkt wie vorher. Chlor ist in diesem Product ebenfalls noch vorhanden, ist mithin wiederum an den Benzolkern gebunden.

Die Analyse der aus Wasser umkrystallisirten Substanz ergab folgende Werthe:

I. 0,1326 g exsiccatortrockener Substanz gaben nach dem Glühen mit Aetzkalk 0,0933 g AgCl, entsprechend 0,0230811 g Cl.

II. 0,1884 g exsiccatortrockener Substanz, nach der Methode von Dumas verbrannt, entwickelten bei 751 mm Druck und 14° C 11,2 ccm Stickstoff, entsprechend 0,01302000 g.

| Berechnet für: | Gefunden: |
|---|---|
| $C_6H_3Cl=C_7H_8ClSO_2N$ | |
| $CH_3$ | |
| $SO_2NH_2$ | |
| Cl = 17,27% | 17,40% |
| N = 6,81 „ | 6,90 „ |

## Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Orthotoluolsulfamid.

Es wurde zunächst, wie beim Paratoluolsulfamid, am Rückflusskühler auf 170° (15° über dem Schmelzpunkt des Orthotoluolsulfamides) erhitzt. Eine Reaction fand nur in untergeordnetem Maasse statt.

Dann wurden wieder fünf Gramm Sulfurylchlorid und fünf Gramm Sulfamid während zwei Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 170° erhitzt. Im Rohr war wiederum sehr starker Druck vorhanden. Das Reactionsproduct bestand hier grösstentheils aus dem flüssigen Sulfochlorid, während ein gechlortes Sulfamid nur in einer Menge von 0,5—0,6 g entstanden war. Letzteres wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt, und konnte dann in demselben Chlor, Schwefel und Stickstoff durch qualitative Reactionen nachgewiesen werden. Der Schmelzpunkt lag zwischen 118 und 130°. Es dürfte also auch hier wieder eine Mischung von gechlorten Sulfamiden vorliegen.

Nachdem constatirt worden war, dass in dem flüssigen Reactionsproduct kein Stickstoff vorhanden war, wurde dasselbe wiederum mit Ammoniaklösung in das Sulfamid übergeführt. Dasselbe krystallisirte aus heissem Wasser in kugeligen Warzen vom Schmelzpunkt 133—134°.

Die Analyse ergab Werthe, welche wiederum zu einem Monochlortoluolsulfamid führen.

I. 0,1513 g der exsiccatortrockenen Substanz gaben nach dem Glühen mit Aetzkalk 0,1060 g Ag Cl, entsprechend 0,0262236 g Cl.

II. 0,2032 g der exsiccatortrockenen Substanz entwickelten, nach der Methode von Dumas verbrannt, bei 748 mm Druck und 14° C 12,4 ccm Stickstoff, entsprechend 0,01435548 g.

| Berechnet für $C_7 H_8 Cl SO_2 N$: | Gefunden: |
|---|---|
| Cl = 17,27 % | 17,33 % |
| N = 6,81 % | 7,06 % |

Ein anderes Verfahren, um Methylgruppen aromatischer Kohlenwasserstoffe in Aldehydgruppen überzuführen, rührt von Etard[1] her. Dasselbe beruht auf einer Anlagerung von 2 Mol. Chromylchlorid an 1 Mol. eines aromatischen Kohlenwasserstoffes. Beim Eintragen dieser Doppelverbindung in Wasser zerfällt dieselbe alsdann nach folgenden Gleichungen:

$$3\left[R\,CH_3 < \begin{matrix} Cr\,O_2\,Cl_2 \\ Cr\,O_2\,Cl_2 \end{matrix}\right] + 3\,H_2O = 3\,R\,.\,CHO + 2\,Cr_2\,Cl_6 + 2\,Cr\,O_3 + 6\,H_2O$$

oder nach

$$3\left[R\,.\,CH < \begin{matrix} Cr\,O_2\,Cl \\ Cr\,O_2\,Cl \end{matrix}\right] + 3\,H_2O = 3\,R\,.\,CHO + Cr_2\,Cl_6 + Cr_2\,(OH)_6 + 2\,Cr\,O_3.$$

Die Reaction ist in ihrem Verhalten gegen verschiedene aromatische Kohlenwasserstoffe sehr eingehend untersucht. Unter anderm auch von Bornemann[2] und V. v. Richter[3].

Es lag nahe, zu versuchen, ob diese Reaction auch auf einen substituirten Kohlenwasserstoff anwendbar ist.

[1] Annales de Chimie et de Physique (V. ser.) XXII, 218.
[2] Ber. d. d. chem. Ges. XVII. 1462.
[3] Desgl. XVII. 1931 und XIX. 1060.

In zahlreichen variirten Versuchen wurde eine Lösung von 1 Mol. Paratoluolsulfochlorid in Schwefelkohlenstoff mit einer Lösung von Chromylchlorid in Schwefelkohlenstoff zusammengebracht. Beide Lösungen reagirten aber selbst nach wochenlangem Stehen nicht miteinander. Auch gelindes Erwärmen, selbst Erwärmen am Rückflusskühler, hatten keinen Erfolg. Die Untersuchungen wurden daher, weil sie resultatlos verliefen, abgebrochen.

---

Benzaldehyd, resp. ein Substitutionsproduct desselben, lässt sich, wie Einhorn[1] gezeigt hat, vortheilhaft aus der Zimmtsäure darstellen. Derselbe gelangte zum Orthonitrobenzaldehyd, indem er, von der Orthonitrozimmtsäure ausgehend, durch vorsichtige Oxydation mit Kaliumpermanganat die Zimmtsäuregruppe bis zur Aldehydgruppe verbrannte und den gebildeten Orthonitrobenzaldehyd durch Ausschütteln mit Benzol der weiteren oxydirenden Einwirkung des Kaliumpermanganats entzog.

Nach dieser Methode wurde versucht aus dem Parasulfozimmtsäureamid zum Parabenzaldehydsulfamid zu gelangen.

Das Verfahren zur Darstellung der Parasulfozimmtsäure, welches Rudnew[2] angiebt, ist ziemlich umständlich. Die Trennung der Paraverbindung von der Isomeren vermittelst des sauren Bariumsalzes ist überdies nicht vollständig, da das aus ihm dargestellte Sulfamid keinen constanten Schmelzpunkt zeigte.

Im Folgenden wird eine Darstellungsmethode gegeben, nach welcher die Parasulfozimmtsäure mit Leichtigkeit rein zu erhalten ist.

50 g Zimmtsäure wurden in 150 g Pyroschwefelsäure in kleinen Portionen eingetragen. Die Zimmtsäure löst sich leicht unter geringer Wärmeentwickelung auf. Die

[1] Ber. d. D. chem. Ges. XVII. 121.

[2] Annalen der Chemie u. Pharm. 173, 8.

Lösung ist zum Schluss dunkelbraun. Dieselbe wurde in 300 ccm Wasser eingetragen und diese Mischung dann direct mit einer in der Kälte gesättigten Kochsalzlösung versetzt. Die Mischung begann sich sofort unter Abscheidung von sulfozimmtsaurem Natron in fettglänzenden Schüppchen zu trüben. An der Saugpumpe wurde das ausgeschiedene Salz von der hellbraunen Mutterlauge getrennt und mit destillirtem Wasser gewaschen, bis dieses farblos ablief. Die Mutterlaugen wurden dann eingeengt und aus der eingeengten Lösung nochmals sulfozimmtsaures Natron gewonnen. Das zuerst durch Kochsalz gefällte Sulfozimmtsaure Natron wurde nun in heissem Wasser gelöst, die Lösung noch heiss filtrirt und dann sofort unter der Wasserleitung abgekühlt. Nach einiger Zeit begann sich dann die Lösung unter Abscheidung von fettglänzenden Schüppchen abermals zu trüben. Diese wurden abfiltrirt und bei 100° getrocknet. Erhalten wurden so 38 g eines rein weissen Salzes. Die wässrige Lösung des Salzes reagirte stark sauer, es dürfte also das saure Natriumsalz der Sulfozimmtsäure vorliegen. Das trockene Salz wurde nun mit Phosphorpentachlorid verrieben und mit Ammoniaklösung in das Sulfamid übergeführt. Dieses zeigte den von Palmer[1] angegebenen Schmelzpunkt von 218°.

Durch Schmelzen mit Aetzkali wurde es in Paraoxybenzoesäure übergeführt.

Das Natriumsalz der Parasulfozimmtsäure ist in kaltem Wasser nur schwer löslich. Beim Abdampfen seiner oben erwähnten Mutterlaugen scheidet sich in kugeligen Warzen das Salz der Isomeren aus. Dieses ist in Wasser sehr leicht löslich. Man kann es rein erhalten, indem man die erste Krystallisation, die noch mit der Paraverbindung verunreinigt ist, mit kaltem Wasser digerirt, wodurch die Paraverbindung zum grössten Theil ungelöst zurückbleibt. Zweckmässig wiederholt man nach dem Abdampfen die Digestion noch einmal.

[1] Americain chemical Journ. 4. 163.

5 g des nach bekanntem Verfahren[1] dargestellten Parasulfozimmtsäureamid wurden in 500 g schwach alkalischem Wasser gelöst und zu der Lösung 250 g Benzol gegeben. Dann erfolgte der Zusatz der verdünnten Kaliumpermanganatlösung, wie dieses von Einhorn[2] angegeben ist. Anstatt nun durch Einleiten von schwefliger Säure die ausgeschiedenen Oxydationsproducte des Mangans in Lösung zu bringen, wurde die Emulsion mit Hülfe der Saugpumpe leicht getrennt.

Das abfliessende Wasser und Benzol trennen sich jetzt nach einigem Stehen leicht in zwei Schichten. Das Benzol wurde abgehebert, dann abdestillirt.

Es blieb aber keine Spur einer festen Verbindung zurück. Dieses dürfte dadurch seine Erklärung finden, dass in der alkalischen Lösung das Sulfamid nicht als solches, also als $R.SO_2NH_2$, sondern in Form eines Salzes als $RSO_2.NKH$ vorhanden ist. Diese salzähnlichen Verbindungen sind in Wasser sehr leicht löslich, dürften vielleicht in Benzol unlöslich sein, so dass sie durch Ausschütteln mit Benzol sich nicht gewinnen lassen.

Es wurde daher ein etwas abweichendes Verfahren eingeschlagen, das auch zum Ziele führte, wenn es auch nur geringe Ausbeute, ca. 15%, lieferte.

Vollzieht sich die Oxydation mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung, d. h. bei Abwesenheit einer freien Mineralsäure, so giebt 1 Mol. $K_2Mn_2O_8$ (resp. 2 Mol. $KMnO_4$) 3 Atome Sauerstoff ab. Um eine Gruppe $CH:CHCOOH$ in die Aldehydgruppe $CHO$ überzuführen, sind 4 Atome Sauerstoff nöthig.

4 Mol. $K_2M_2O_8$ würden mithin 3 Mol. $C_6H_4\begin{matrix}CH:CH.COOH\\SO_3Na\end{matrix}$ in $C_6H_4\begin{matrix}CHO\\SO_3Na\end{matrix}$ überführen.

Um eine zu weit gehende Oxydation zu vermeiden,

[1] Americ. chemic. Journ. IV., 163.

[2] Ber. d. D. chem. Ges. XVII. 121.

wurde nicht mit der ganzen theoretisch erforderlichen Menge Kaliumpermanganat oxydirt, sondern es gelangte nur die Hälfte dieser Menge zur Anwendung.

Das eingeschlagene Verfahren war folgendes:

10 g Parasulfozimmtsaures Natron wurden in kaltem Wasser gelöst und die Lösung durch kleine Eisstückchen kühl gehalten. Die vorher berechnete, ebenfalls sehr verdünnte Lösung von Kaliumpermanganat wurde nun auf einmal hinzugefügt, die Mischung kräftig durchgeschüttelt, und, nachdem sich die Zersetzungsproducte des Kaliumpermanganats abgesetzt hatten, filtrirt. Die filtrirte Lösung wurde eingeengt, dann nach dem Erkalten mit einer Lösung von Phenylhydrazin in verdünnter Essigsäure versetzt.

Die Mischung begann sich sofort zu trüben, gleichzeitig ein sicherer Beweis, dass sich eine Aldehydverbindung gebildet hatte. Das Hydrazon wurde abfiltrirt, erst mit verdünnter Essigsäure, dann mit destillirtem Wasser gewaschen. Die Umkrystallisation erfolgte aus heissem Wasser. Es krystallisirt in grossen, fast farblosen Nadeln, die sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich sind. Sie sind ferner löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

Die Analyse führte zu der Formel

$$C_6H_4\begin{matrix}CH\,N:NH\,C_6H_5\\SO_3H.\end{matrix}$$

Es wurde daher der Schmelzpunkt bestimmt und zu 240° gefunden. Die nicht leuchtende Flamme des Bunsenbrenners färbte sich nicht gelb, als eine Spur der Verbindung am Platindraht in ihr verbrannt wurde. Beim Abrauchen der Verbindung mit concentrirter Schwefelsäure hinterblieb kein Rückstand.

I. 0,2108 g Substanz, mit Bleichromat verbrannt, gaben 0,0906 g $H_2O$ und 0,4360 g $CO_2$, entsprechend 0,01006666 g H und 0,11890909 g C.

II. 0,2364 g Substanz, mit Bleichromat verbrannt, gaben 0,1066 g $H_2O$ und 0,4906 g $CO_2$, entsprechend 0,01184444 g H und 0,1338000 g C.

III. 0,2360 g Substanz gaben, nach der Methode von Dumas verbrannt, bei 761 mm Druck und 13° C. 20,8 ccm Stickstoff, entsprechend 0,02461472 g.

| Berechnet für: | | Gefunden: | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_6H_4\begin{matrix}CHN:NHC_6H_5\\SO_3H\end{matrix} = C_{13}H_{12}N_2SO_3$ | | I. | II. | III. |
| $C_{13}$ | = 56,52% | 56,45% | 56,59% | — |
| $H_{12}$ | = 4,35% | 4,77% | 5,01% | — |
| $N_2$ | = 10,14% | — | — | 10,43% |

## Para-Benzylidensulfamid-Phenylhydrazon.

$$C_6H_4\begin{matrix}CHN:NHC_6H_5\\SO_2NH_2\end{matrix}.$$

Die Verbindung wurde aus Parasulfozimmtsäureamid nach dem eben beschriebenen Verfahren dargestellt. Das Hydrazon krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen, schwach gelb gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 233°.

Die Analyse führte zu Werthen, welche für oben gegebene Formel stimmen.

I. 0,1118 g Substanz entwickelten bei 768 mm Druck und 13° C. 14,5 cm Stickstoff, entsprechend 0,01734345 g.

II. 0,1564 g Substanz, mit Bleichromat verbrannt, gaben 0,3258 g $CO_2$ und 0,0687 g $H_2O$, entsprechend 0,08885454 g C und 0,0076333 g H.

| Berechnet für: | | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| $C_{13}H_{13}N_3SO_2$ | | I. | II. |
| $C_{13}$ | = 56,73% | 56,81% | — |
| $H_{13}$ | = 4,72% | 4,88% | — |
| $N_3$ | = 15,27% | — | 15,51%. |

Vorliegende Untersuchungen wurden im chemischen Laboratorium der Universität zu Rostock ausgeführt.

Es ist mir eine willkommene Gelegenheit, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. A. Töhl für die unausgesetzte freundliche Theilnahme, welche er mir bei der Ausführung der vorliegenden Untersuchung zu Theil werden liess, meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Auch dem Leiter des Laboratoriums, Herrn Professor Dr. A. Michaelis, bin ich für die vielfache Anregung und das Interesse, welches er mir bewiesen hat, zu grossem Dank verpflichtet.